

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-208236

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

|                           |       |         |       |
|---------------------------|-------|---------|-------|
| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | F I     |       |
| G 1 1 B                   | 5/706 | G 1 1 B | 5/706 |
|                           | 5/702 |         | 5/702 |
| // H 0 1 F                | 1/11  | H 0 1 F | 1/11  |
|                           |       |         | Q     |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

|              |                   |          |  |
|--------------|-------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平10-4905        | (71) 出願人 | 590000798<br>ゼロックス コーポレイション<br>XEROX CORPORATION<br>アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644<br>ロチェスター ゼロックス スクエア<br>(番地なし) |
| (22) 出願日     | 平成10年(1998) 1月13日 | (72) 発明者 | ロナルド エフ ズィオロ<br>アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウェブ<br>スター インペリアル ドライブ 1206  |
| (31) 優先権主張番号 | 08/787, 189       | (72) 発明者 | ハビエル テジャダ パラシオス<br>スペイン バルセロナ 08037 60-3エ<br>ー ブルク 166   |
| (32) 優先日     | 1997年1月21日        | (74) 代理人 | 弁理士 吉田 研二 (外2名)  |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)           |          | 最終頁に続く   |

(54) 【発明の名称】 高密度磁気記録組成物および高密度磁気記録方法

(57) 【要約】

【課題】 高密度磁気記録組成物および高密度磁気記録方法を提供する。

【解決手段】 イオン交換樹脂中に分散されるコバルトフェライトナノ粒子を含む高密度磁性組成物および高密度磁気記録方法が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換樹脂中に分散される化学式 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ で表されるコバルトフェライトナノ粒子を含む磁性組成物であって、

前記コバルトフェライトナノ粒子は、約0.2から約40重量パーセントの量で存在すると共に、前記イオン交換樹脂は、約99.8から約60重量パーセントの量で存在し、

前記コバルトフェライトナノ粒子は、約1から約50ナノメートルの直径を有し、

前記磁性組成物は、約300°Kにおいて約 $10^7$ エルグ/cm<sup>3</sup>、また約4.2°Kにおいて約 $10^8$ エルグ/cm<sup>3</sup>の磁気異方性定数を有することを特徴とする高密度磁性記録組成物。

【請求項2】 高密度磁気記録組成物であって、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の化学式により表され、イオン交換樹脂または酸化物中に分散されるコバルトフェライトを含むナノ組成物粒子と、バインダ樹脂と、を含み、

前記ナノ組成物粒子と前記イオン交換樹脂または酸化物との合計重量を基準としたとき、前記ナノ組成物粒子の量は約0.2から約40重量パーセントであると共に、前記イオン交換樹脂または酸化物中の量は約99.8から約60重量パーセントであり、

前記高密度磁気記録組成物の磁気記録密度は、平方メートル当たり100,000ギガビット以上であることを特徴とする高密度磁性組成物。

【請求項3】 さらに、ドーパントを含むことを特徴とする請求項2に記載の高密度磁気記録組成物。

【請求項4】 磁気記録方法であって、

請求項1に記載の前記磁気記録組成物を有する磁気記録媒体を形成するステップと、

前記磁気記録媒体上に磁性転写を形成するステップとを含み、前記磁気記録媒体における磁気記録密度は平方メートル当たり100,000ギガビット以上であることを特徴とする高密度磁気記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、米国特許第4,113,658号、第4,943,612号、第4,354,909号、第5,316,699号、第4,238,558号、第5,358,659号および第4,474,866号に関連する。

【0002】

【課題を解決するための手段】 本発明は、実施形態において、高密度磁気記録方法およびシステムにおける使用に適する磁気組成物を対象とする。本発明による磁気組成物の特性によって、磁気記録方法の改良が可能となる。理論によって限定されることは所望しないが、本発明による磁気組成物および磁気記録方法の特性の向上によって、イオン交換マトリックス内の磁性化学種のナノ

メートル単位のサイズ、一様な分布、および分散が大幅に向上することは明らかである。

【0003】 本発明によれば、活性磁気成分として事実上単独ドメインコバルトフェライトナノ粒子のみを有する高密度磁気記録媒体組成物の調製方法が提供される。本発明によって、優れた物理物性および磁気特性を有する高密度磁気記録磁気組成物が提供される。その優れた特性の例として、例えば直径約50ナノメートル(nm)以下の磁性化学種の主要粒子サイズ、約300°Kにおける約 $10^7$ エルグ(erg)/cm<sup>3</sup>の磁気異方性定数、約 $5 \times 10^{-12}$ エルグを超える、結晶磁気異方性とナノ粒子体積との積(KV)、平方メートル当たり約1,000から約100,000ギガビットまでの磁気記録密度、約300°Kから約500°Kまでの範囲の阻止温度(T<sub>b</sub>)、およびナノ粒子が事実上単独のドメインであることなどである。本発明による磁性ナノ粒子は優れた磁気記録ライフタイムを有し、このライフタイムは、たとえば、室温25°Cにおいて、2から20分子よりなる最小粒子の場合における $10^{20}$ 秒から直径約10ナノメートルの平均サイズを有する粒子の場合における $10^{40}$ 秒までである。

【0004】 本発明によるナノ組成物は、ほぼ室温以上の温度において「阻止」磁気モーメントを有するナノメートル単位の $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を含み、約300°Kにおいて公知の磁性媒体に類似している飽和保持力特性を有する。本明細書に示すように、小サイズおよび前述した磁気特性の観点から、分離イオンマトリックスに含まれるナノ結晶コバルトフェライト粒子クラスタ、すなわち、本発明によるナノ複合体は、種々の高密度磁気記録媒体、高密度磁気記録素子、および適用対象における磁化可能成分として有用である。

【0005】 磁化パターンすなわち磁性記録媒体に形成された転写によって読み取り応答が制御され、一方、単独ドメイン粒子の場合には、磁気異方性と粒子体積との積によって磁気安定性の程度が決定される。たとえば、粒子が小さい場合は、粒子はほぼ室温以下の温度において超常磁性となるので、磁気記録適用分野において使用することができない。

【0006】 本発明によって、磁気組成物と、新規な磁気組成物を組み込む磁気データ記憶システムと、が提供される。典型的な実施形態において、高密度磁気記録媒体は、分子式 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ で表されるコバルトフェライトナノ粒子を含む磁性ナノ複合体として提供され、このナノ粒子は、たとえば、コールターカウンタ、沈殿分離、顕微鏡検査のような公知の分光測定手段および粒子測定手段による測定では、その平均粒子サイズ直径が約100オングストローム以下である。また、磁性ナノ複合体は、樹脂またはイオン交換金属酸化物のようなイオン交換マトリックスを有する。本発明による磁性ナノ複合体物質を種々の磁気記録媒体に使用するとき、情報

記録密度すなわち記録媒体の能力が、現在入手できる物質より数桁のオーダーで向上し、たとえば、約10倍から約1,000倍だけ向上する。実施形態において、たとえば、薄膜または厚膜被覆、および薄膜または厚膜製品等の種々の有用な磁性記録媒体を処方し調製するために、磁性ナノ複合体は、種々の公知の樹脂またはバインダ物質中に分散させることができる。典型的なフィルム被覆樹脂は、たとえば、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド等やそれらの混合物を含む。

【0007】術語「ドメイン」は、たとえば、C. P. BeanとJ. D. Livingstonの論文、J. Appl. Physics 30, 120s (1959)、およびB. D. Cullityの論文、Introduction to Magnetic Materials、Addison-Wesley Publishing Co.、マサチューセッツ州(1972)に記載されている。理論によって限定されることは望ましくないが、本発明による組成物中の本質的すなわち独占的単独ドメインを有するクリスタライトの存在によって、前述した新規な磁性特性の組合せが可能となると考えられる。

【0008】単独ドメイン粒子のコヒーレント磁化回転に対するエネルギー障壁は、磁気異方性K、および作用する外部磁場(H)によって定められる。磁場が存在しないときは、エネルギー障壁(KV)によって分離される二つの等しい極小値が存在する。磁気モーメントが沿うときの方向である「容易軸」に平行に作用する外部磁場が存在するときは、本体の磁気エネルギーは最小絶対値をとり、異方性磁場( $H_0$ )より小さいので、上位極小点は、高さUを有するエネルギー障壁によって下位極小点から分離されることになる。ここで $U = KV(1 - H/H_0)^2$ である。

【0009】粒子の安定磁化状態は、Hに平行な磁化ベクトルMに対応する。異方性磁場( $H_0$ )は、粒子の飽和磁化( $M_0$ )に関係する。ここで異方性定数は、 $H_0 = 2K/M_0$ で表される。

【0010】熱活性化処理に対するスイッチグレート $\Gamma$ は、エネルギー障壁と熱エネルギー $k_B T$ の比に関して指数関数的に減少し、その関係は $\Gamma = \omega \exp(-U/k_B T)$ によって与えられる。ここで $\omega$ は通常強磁性共振周波数であり、 $\omega = 10^{10}$  Hzである。

【0011】多くの場合、磁気記録は、 $10^{-8}$ 秒の時間スケールで実行される。 $H_0$ より大きい磁場が作用し、その結果、エネルギー障壁がほとんどゼロであるときは、スイッチングはおおよそ1ナノ秒の時間内に行われることになる。室温において、おおよそ $10^8$ 秒という長い記録時間を提供するためには、スイッチングレート $\Gamma$ に関する関係は、 $T = 300^\circ \text{K}$ 、 $\omega = 10^{10}$  Hz、および生存期間 $\tau = 10^8$ 秒と仮定する場合、エネルギー障壁 $U = KV$ がほぼ $3 \times 10^{-12}$ エルグであるという必要

条件を満たす必要がある。本発明による磁性ナノ複合体の場合は、磁気異方性定数 $k_B$ の範囲は室温における約 $10^7$ エルグ/ $\text{cm}^3$ から $4 \cdot 10^8$ エルグ/ $\text{cm}^3$ までである。これは、粒子の最小サイズは、直径約0.5ナノメートル(nm)であることが必要であることを示す。この予測は、冷却されたゼロ磁場(ZFC)磁化測定から得られる阻止温度に関する実験結果と一致する。阻止温度は、粒子の磁気モーメントのランダム配向に対応する。また阻止温度は、粒子の実験緩和時間が実験分解時間と一致する温度として明確に定義され、この時間は約50秒である。本発明による粒子の場合は、阻止温度は約 $T_b = 300^\circ \text{K}$ において現れ、そのとき作用する磁場は約1000eである。また、作用する磁場が約4000eであるときは $T_b = 180^\circ \text{K}$ である。エネルギー障壁の關係を使用して、室温における粒子のスイッチング磁場 $H_0$ は、 $H_0 = 1,000e$ であると推定することができる。

【0012】等温磁化対磁場曲線から、異方性および保持力に関して、温度による変化を求めることができる。異方性磁場の範囲は、室温における数千eから、 $4 \cdot 10^8$  eまでの範囲である。さらに、複合体の磁性粒子サイズを、たとえば、約30から50ナノメートル未満に減少させることによって、10から約1,000倍以上のような多量の情報さえも記録することが可能であることは明らかであるが、これは比較的低温を使用することが必要とされる。情報密度は、粒子の体積の増加につれて減少し、熱(磁気)安定性は、温度の低下につれて指数関数的に増加する。

【0013】実施形態において、本発明による粒子は、一層小さい粒子体積および磁気安定性を有し、これによって、1) 磁気スイッチング処理の時間依存性の一層良好な制御、および2) 磁気記録媒体の粘性残留磁化の制御の改良が、可能となる。これらのシステムにおいて、すべての粒子は、単独ドメイン粒子であり、磁気スイッチングに関しては同じ法則に従う。粘性残留は、時間の経過と共に対数関数的に減少し、いわゆる磁気粘性Sであり、時期粘性Sの式における $\ln t$ の前にある係数である。磁気粘性Sは、 $T(T^n)$ に対する極性法則依存性を有し、ここでべき指数nは粒子の体積の分布関数の形状によって完全に決定される。

【0014】粒子の結晶異方性は、粒子固有の特性であるが、一方、形状および体積は外因性の特性であり、粒子の動態に影響を与える。

【0015】磁気記録媒体は、通常、基板の表面を被覆することによって生成され、磁性被覆組成物は樹脂、すなわちバインダの有機溶剤溶液中に分散される磁性粉状粒子を含む。代替方法としては、水性エマルジョン型磁性被覆組成物が公知であり、これは、磁気記録媒体の製造に有用であり、この技術については、たとえば、米国特許第4,943,612号を参照されたい。本発明に

よる磁性被覆組成物は、通常、約1から約60重量パーセントの磁性粉状ナノ複合体および残量のバインダを含む。

【0016】調製された磁性被覆組成物は、通常、約1から約100ミクロンの磁気記録層の厚さで基板に塗布されるが、適切な高磁性被膜は約1ミクロン未満の被覆厚さの場合に得られる。

【0017】高密度磁気記録組成物の製造および使用方法は以下のようにして実現される。たとえば、イオン交換マトリックスを準備し、マトリックスに磁性相を形成できるコバルトおよび鉄イオンを負荷し、負荷されたマトリックスを処理して、磁性粒子または磁性ナノクラスタを原位において形成した後、ナノ複合体粒子を単離し、必要に応じて整粒することによって実現される。

【0018】術語「マトリックス」は、磁性ナノ結晶粒子を成長させるために使用される金属イオン結合支持媒体および金属イオン交換可能支持媒体を示し、本明細書に示す樹脂または金属酸化物物質を含む。

【0019】本発明によって、これまで未知の磁気現象を示す磁性組成物が提供される。理論によって限定されることは所望しないが、ナノメートル粒子の独特の特性はその高磁性結晶異方性に由来すると考えられる。室温において、5 nm程度の粒子の磁気モーメントは阻止される。粒子は、大磁場を印加することによって非常に容易に配向される。

【0020】本発明によるナノ磁性組成物は、イオン交換樹脂または無機イオン交換活性物質のようなイオン交換マトリックス内に分散され安定化されるコバルトおよび鉄の磁性または磁化可能ナノメートル単位の混合金属酸化物ナノ粒子を含む磁性成分と、磁性、流れ、性能特性および磁性成分の有用性を制御または向上させるための添加剤のような任意の添加剤と、を含む。上記磁性成分の有用性は色料、安全用爆薬識別添加剤 (taggants)、汚染または摩滅指示剤、香水または着臭剤、腐食防止剤、湿潤剤、粘性改良剤等として示される。

【0021】

【発明の実施の形態】実施形態において、ナノ複合体は、スルホン化イオン交換樹脂中に分散される $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を含み、米国特許第5,362,417号の開示に従って調製することができる。

【0022】また、本発明の調製方法は、部分的に米国特許第5,358,659号に従って実施することが可能であり、特に、磁性ナノ複合体原料の調製および供給が可能である。

【0023】本発明によって得られるナノ磁性組成物は、約1テスラ未満の磁場強度を有する種々の補助磁性素子および補助磁気記録に使用される。

【0024】本発明によるナノ磁性組成物は、組成上強靱であり、たとえば、外部磁性パルスまたは熱サイクル、たとえば、数百万回以上のサイクルに対して、たと

えば、実施形態において温度が約200°K以下から約300°Kまでに保持されるとき、非常に安定である。

【0025】本発明の実施形態における好適なナノ磁性組成物は、たとえば、イオン交換樹脂ポリマーまたは無機イオン交換化合物中に高度に分散されるナノスケールの $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を含み、個別コバルトフェライトナノ粒子の凝集の証拠または徴候が全くない。

【0026】コバルトフェライトナノ粒子に含まれる磁性化学種は、化学式 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の化学量論的化合物、不定比化合物、およびそれらの混合物である場合があり、たとえば、密接な関係がある分子ならびに会合性類似体および同族体、たとえば同じまたは類似の化学式を有する酸化物のような化合物を含む。

【0027】実施形態において、本発明による磁性ナノ複合体およびそれに由来する磁性フィルムまたは媒体の磁気記録密度は、たとえば、平方メートル当たり約1,000ギガビットから約100,000ギガビットである。実施形態において、磁性ナノ複合体は、平方メートル当たり100,000ギガビットを超える磁気記録密度を有することができる。

【0028】磁気記録媒体は、高い信号対雑音比を有し、たとえば、実施形態においては約10:1から約100,000:1の信号対雑音比を有する。理論に限定されることは所望しないが、本発明によるコバルトフェライト組成物の信号対雑音特性の向上によって、ナノ粒子の分散サイズ又は分布サイズを一層狭くすることができる。実施形態において、ナノ複合体は、粒子サイズの分布においては事実上単分散である粒子によって調製することができる。

【0029】実施形態において、本発明による磁気記録組成物は、さらに、たとえば、第I族、第II族、第IIIa/b族、希土類元素、遷移金属、それらの酸化物、およびそれらの混合物などのドーパント物質を、たとえば、上記磁気記録組成物の約0.01から約10重量パーセントの量で含む。実施形態において、ドーパントを、ナノ複合体の調製中にナノ複合体に組み込むことができる。実施形態において、必要に応じて、ドーパントを、たとえば、磁気記録媒体フィルムを形成するときバイнда樹脂に組み込むことができる。なお、必要に応じてドーパントを、ナノ複合体およびバイнда樹脂の両方に組み込むことができる。上記典型的なドーパントは、第I、II、およびIII族、イオンまたはそれらの分子、たとえば、酸化物を含み、非磁性または磁性である。この際、磁性物質の場合は永久または誘導磁性物質であることが多い。その他のドーパントは、第IIIa/b元素を含み、これらの元素は遷移金属に属し、たとえば、CuおよびZn、希土類元素、およびそれらの酸化物を含む。

【0030】実施形態において、本発明によって、事実上 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の化学式で表されるコバルトフェライト

ナノ粒子からなるナノ複合体粒子を、約0.2から40重量パーセント含む磁気記録組成物が提供される。これらのナノ複合体粒子は、樹脂または酸化物のようなイオン交換性マトリックスに分散され、イオン交換性マトリックスは、ナノ複合体粒子とイオン交換性マトリックスとの合計重量を基準として約99.8から約60重量パーセント存在する。なお、上記複合体粒子の量も上記合計重量を基準としている。また、ナノ複合体粒子は、必要に応じてドーパントを含む。磁気記録組成物の磁気記録密度は平方メートル当たり約100,000ギガビット以上である。

【0031】実施形態において、本発明によって、本明細書に記載の磁気記録組成物を用いて磁気記録媒体を形成するステップと、それらに磁性転写を形成するステップとを含む磁気記録方法が提供され、その場合、磁気記録媒体における磁気記録密度は平方メートル当たり約100,000ギガビット以上である。

【0032】有用なイオン交換ポリマー樹脂は、たとえば、ジビニルベンゼンによって必要に応じて架橋されたスルホン化ポリスチレン樹脂と、ペルフルオロポリスルホン酸樹脂と、を含む。代替方法としては、イオン交換マトリックスとして、無機イオン交換性金属酸化物および混合金属酸化物化合物を選択することができ、たとえば、公知の天然および合成ゼオライトおよび分子ふるい、ならびにハイドロタルサイトおよび雲母のような無機層状化合物、ならびにそれらの混合物を選択することができる。

【0033】選択されるイオン交換マトリックスは、好適には、有機イオン交換樹脂であり、これによって、磁性ナノ結晶粒子の形成中に、ポリマー分散支持マトリックスおよび核生成点を提供される。

【0034】本発明の実施形態によれば、化学処理可能点(chemically addressable sites)を有する架橋されたポリマー樹脂マトリックスを選択すると、ナノ磁性組成物を調製することができる。このようなマトリックスは、たとえば、イオン交換樹脂によって提供される。大多数の有機イオン交換樹脂は、架橋されたポリスチレンのマトリックスを基礎とし、このマトリックスによって、微粒子状ナノ複合体を生成するために必要とされる種類の化学的および物理的に強靱なミクロ構造が提供される。好適な樹脂は、ジビニルベンゼンによって約1%から16%まで架橋されたポリスチレンスルホン酸(PSSA)イオン交換樹脂である。2%から8%までジビニルベンゼンによって架橋されたスルホン化ポリスチレンを選択すると、一層好ましい。好適なイオン交換樹脂は、マトリックス全体またはその表面全体に分散された化学処理可能点を有するポリマーを含み、その化学処理可能点を使用することで、イオン性成分を原位置に生成することができる。これらの樹脂の特定の例は、スルホン化およびカルボキシル化

ポリスチレン、強酸性ポリフェノール、化学式 $R-CH_2-SO_3H^+$ で表されるモノマーから調製されるポリスルホン酸、たとえば、ほぼpH5ないし6の弱酸性ポリアクリル酸、化学式 $R-COO-Na^+$ で表されるモノマーから調製されるポリカルボン酸塩(ここで、Rは2から20までの炭素原子を有する重合可能モノマー、たとえば、アルキル、アルキレン、アリルアルキレンまたはアリラキル基である)、ペルフルオロポリスルホン酸、弱酸性キレート化ポリスチレンなどであり、強酸性スルホン化ポリスチレンおよびペルフルオロポリスルホン酸塩が好適である。さらに、Baker IONAC NA-38、Baker IONAC A-554、Dowex SBR、AMBERLITE IRA-400、Dowex IXB-100、DuPontより入手できるNAFION(登録商標)、およびAMBERLYST樹脂も使用することができる。また、イオン交換性樹脂または選択される樹脂と互換性がある他の適切な樹脂を選択することができる。

【0035】樹脂マトリックスは、調製中および処理中、種々の磁性処理用途中、反復サイクル(乾燥、ゲル化、膨潤、脱膨潤)に対する耐性があることが好ましく、また、120℃未満では熱分解しないことが好ましい。好適には、樹脂は、所望のイオン交換反応を実行するとき以外は、強酸、塩基、またはレドックス溶液によって化学的に影響されない。

【0036】樹脂は、試薬級または工業薬品級とすることができる。費用およびサイズの差を別にすれば、工業薬品級樹脂は、通常、試薬級樹脂より着色度大きい。工業薬品級樹脂に関連する色の大部分は一時的なものであり、所望により、溶剤洗浄によって容易に除去可能である。上記溶剤洗浄としては、通常、水またはアルコールあるいはそれらの混合物を使用する。洗浄後、工業薬品級樹脂は、試薬級樹脂と類似の弱琥珀色を保持する。

【0037】実施形態において、樹脂ビーズは、約20メッシュから約500メッシュとすることが可能であり、好適には、約20メッシュから約400メッシュサイズすなわち約850ミクロンから約38ミクロンの範囲である。さらに好適には、樹脂ビーズの範囲は、約200メッシュから約400メッシュすなわち約75ミクロンから38ミクロンである。比較的大サイズのビーズは、比較的小サイズのビーズより優れた二つの利点がある。第一に、処理時間が比較的短く、たとえば、比較的大きいビーズを使用するときは、沈降速度が大きいことおよびデカンテーションが容易なことのために、処理時間の範囲は、約1分から約100分までである。第二に、比較的大きいビーズは、製造中の浸透圧効果が小ビーズより大きいために、小ビーズより機械的に弱い。したがって、比較的大きいビーズより調製された物質は、比較的小さいビーズより調製された物質より容易に破碎されおそらくミクロン程度の微粉となる。機械的強度が

弱いにも関わらず、低コストの比較的大きい樹脂は、10サイクル以上の負荷に対してイオン交換能力を保持する。この結果、比較的小さいサイズのイオン交換マトリックス粒子は、粒子サイズ減少処理ステップを追加することなしに、液体ビヒクル中に比較的容易に分散できる利点を有する。

【0038】本発明において使用する工業用イオン交換樹脂は、ポリスチレンスルホン酸イオン交換樹脂を含み、この樹脂はRohm&Hass、DuPont、およびDow Chemicalsのような製造業者から入手できる。

【0039】代替方法としては、サイズがミクロン以下、たとえば、約1ミクロン未満、約0.01ミクロンから1.0ミクロンまで、また好適には、0.05ミクロンから0.5ミクロンまでの樹脂を選択することができるので、サイズをミクロン化するステップが全く不要になる。このようなマトリックスは、ミクロン以下のサイズのスルホン化ポリスチレン樹脂（本明細書においてはSSPRと呼ぶ）を含み、これは、Rohm&Hassから、エマルジョンの形態で入手できる。本発明の使用に適する別のサブミクロンサイズの樹脂としては、本発明の目的を実現し本明細書に開示される所望の物質特性の特徴を阻害しない任意のサブミクロンサイズの樹脂が含まれる。

【0040】樹脂が選択されると、次に、樹脂マトリックスに、たとえば、コバルト、および2価または3価鉄イオンなどを含む適切な前駆イオンを、米国特許第4,474,866号に記載の方法によって負荷する。

【0041】磁性イオンが負荷された樹脂を処理し、分散のための所望の物質を原位置において沈殿させる。ナノメートルサイズの金属イオン含有粒子を、化合物、たとえば、硫化鉄クラスタのようなそれらの元素形態として、または好適には金属酸化物として、沈殿させることができる。前述した普通に譲渡された米国特許および同時係属出願を参照されたい。また、その粒子は、それらの各ナノ磁性特性の実験測定に基づいて選択されることができる。実施形態において、ナノ磁性粒子は、その平均直径が約1ナノメートルから約100ナノメートルであり、好適には、約1.0ナノメートルから約50ナノメートルであり、さらに好適には、直径が約5ナノメートルから約10ナノメートルである。

【0042】ナノ磁性複合物質が形成されると、次に、イオン交換処理およびその後の粒子形成処理を数回、たとえば、約10回ないし20回反復し、高負荷、たとえば、複合物粒子中に約20重量パーセントから約40重量パーセントの磁性化学種の負荷を実現することができる。粒子の数が増加するときまたは粒子のサイズが増大するとき、架橋されたイオン交換ポリマーマトリックスは応力を受けようになり、結局破壊される。通常のイオン交換樹脂においては、最初の負荷後に、十分

な応力が発生する。複合物粒子の破壊は、たとえば、組織上、肉眼で、または顕微鏡によって容易に検出することができる。

【0043】たとえば、安定な液体または固体媒体またはビヒクル中における複合物製品のボールミルに粉碎による微細化によって、約30ミクロンから約180ミクロンのナノ磁性複合物が形成されることになる。適切なビヒクルは、たとえば、メタノールおよびエチレングリコールのようなアルコールならびにアルコール混和性液体およびアルコール混和性溶媒を含む分散を可能とするいずれかのビヒクルである。適切な液体ビヒクルの例は、水、アルコール、ポリオール、グリコール、グリコールエーテル、エーテル、ならびに水銀、ガリウム、およびそれらの混合物のような液体金属などの公知の液体を含む。したがって、実施形態においては、ナノ磁性複合物は、たとえば、メタノール中、または、メタノールと他の混和性アルコールとの混合物中において調製することができる。さらに、液体媒体には、ナノ磁性組成物の所望の磁性、機械、電気、または光学特性、あるいは種々の磁性処理適用分野における性能に悪影響を与えない任意の液体物質、たとえば、アルコール可溶性または混和性のポリマーまたは界面活性剤が含まれる。

【0044】本明細書において使用される微細化は、ナノ結晶ナノ磁性粒子を含むポリマー粒子または無機マトリックス粒子の機械的粉碎による液体または固体混合物の形成として規定される。上記微細化は、摩滅、空気摩滅に続くアルコール中における分散、振とう、粉碎、ボールミル粉碎、アルコールなどの媒体中における直接振とうまたはボールミル粉碎によって実現することができる。このうち、振とうおよびボールミル粉碎が、簡単であり経済的であるので好適である。粗粒子は、所望により濾過または遠心分離によって除去できるが、実施形態においては、通常、大きい粒子の分離または除去を追加することは不必要である。

【0045】ミクロン以下の樹脂粒子を使用するとき、安定コロイドを形成するための微細化ステップは全く必要ない。しかし、さらに小さいミクロン以下の粒子が必要な場合、粒子をサブミクロンサイズにする微細化ステップが行われる。

【0046】微細化ステップが選択される場合は、ナノ磁性ナノ複合物の碎けやすい特性のために摩碎または粉碎時間が大幅に削減される。本発明によれば、サブミクロンサイズの粒子は、大きな粒子がすり碎かれて形成されるのではなく、分子レベルからの成長または形成により上記サブミクロンサイズの粒子が生成される。したがって、実施形態においては、公知のミクロン以下の粒子サイズ重合法を使用し、次に、結果として得られるミクロン以下のサイズのポリマーマトリックスを使用し、その位置における磁性ナノ結晶の含浸または形成によってイオン性ポリマーマトリックスを製造することができる。



【0047】ミクロン以下の樹脂の具体例においては、樹脂ビーズのサイズが非常に小さいので、従来のイオン交換法の代わりにダイアフィルトレーション法を使用し樹脂を生成することができる。サブミクロンサイズの樹脂ビーズを懸濁し水性コロイド形態とした後、前駆金属イオンを組み込み、その結果、樹脂および磁性ナノ結晶粒子の安定なコロイド状分散が得られ、次に、適切な化学処理によって、イオン会合性金属化学種を所望の磁性化学種に変換することができる。ナノ磁性含浸樹脂ビーズを、分散またはコロイド状態から除去し、乾燥して乾燥ナノ磁性ナノ複合体を形成し、必要に応じて、さらに便宜上、出荷、貯蔵、およびその後の処理、たとえば、ナノ複合体をアルコール媒体に分散およびゲル化することができる。

【0048】限外濾過法は、種々の選択的分子分離ができる公知の圧力作動膜濾過方法である。この方法の詳細な内容については、1982年6月16-18日にイリノイ州、Lincolnshireにおいて開催された1982年Corn Refiners Association Scientific Conferenceにおいて提出されたBreslau, B. R. の論文“Ultrafiltration, Theory and Practice”を参照されたい。この論文は全体が参考資料として本明細書に取り込まれる。限外濾過法においては、処理流体は10から200オングストロームの範囲の直径の孔を有する膜を通過して流れる。溶媒および分子サイズおよび分子量がカットオフ分子量未満である化学種は、膜を浸透し限外濾液として流出するが、一方、浸透できない化学種は非浸透処理流中に次第に濃縮される。限外濾過は、溶媒分子のような低分子量化学種を保持しない比較的「多孔質な」膜を使用する点で逆浸透と異なり、むしろ、膜分離応用は粒子サイズを基礎としている。限外濾過は、 $10^{-3}$ ミクロンから $10^2$ ミクロンの範囲の直径の粒子に適用できる。

【0049】前述したように調製されるナノ磁性複合体樹脂ビーズは、微細化前に乾燥され、次に微細化されることにより、流体または固体、たとえば、非溶解性液体分散媒体またはポリマー中の分散のための乾燥粉状複合体が生成される。この破砕ナノ磁性複合体の分散および流体または固体は、結果として、本明細書に示すようなナノ磁性組成物処方に使用することができる。

【0050】以下に実施例を示す。特に記載しない限り、すべての量は重量パーセントで示す。

#### 【0051】

##### 【実施例】

実施例1. 鉄およびコバルトを2:1の原子比で、市販のBIO RAD陽イオン交換樹脂AG 50W-X 8、50-100メッシュ、水素型に、以下の調製法を使用して負荷した。まず、2.64グラム $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および1.59グラム $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を2

00mlの脱イオン水に溶解した。次に、この溶液を、攪拌しながら、100mlの脱イオン水に懸濁した10グラムのあらかじめ乾燥した陽イオン交換樹脂に、滴下した。樹脂を約3時間攪拌後、脱イオン水でpH6となるまで洗浄した。この試料は、6.19%Fe、3.13%Co、および15.13%Sを有することが認められた。この試料は、棒磁石および磁力計による判定は非磁性であり、後述の実施例2および3の前駆物質として使用される。

【0052】実施例2. 3グラムの実施例1において調製し負荷された3gの湿前駆物質を、200ml脱イオン水に入れ、攪拌しながら、約65℃まで加熱した。20mlの10%NaOH水溶液を、攪拌しながら添加した。攪拌しながら、2.5時間加熱を継続した。樹脂は、肉視では黒色であり、また10分間攪拌後、磁力計により測定すると磁性であった。樹脂を脱イオン水で洗浄してほぼ中性のpHとし、次に、オーブンで乾燥した。この試料は、5.49%Feおよび2.78%Coを含み、その比率から $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を含むことが認められた。クリスタライトを透過電子顕微鏡(TEM)法および選択領域電子回折法を用いて分析することによって、日常のTEM分析中に、コバルトフェライト $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の存在が確認された。また、この試料は、13.18%Sを含有した。この物質の結晶磁気異方性は、室温において、 $10^7$ エルグ/ccであると認められた。しかし、粒子の飽和保持力および異方性磁場は、体積が減少するとき増加する。室温においては、5nmの直径を有する粒子は、約数千Oeの飽和保持力および異方性磁場を有する。低温、たとえば、 $T=10^\circ\text{K}$ においては、異方性磁場は、60,000Oe程度に高くなり、また飽和保持力は約10,000Oeであった。

【0053】実施例3. 実施例1において調製し負荷された3gの湿前駆物質を、110℃においてオーブンで乾燥した。0.62グラムのこの樹脂を、200ml脱イオン水に入れ、攪拌しながら、加熱し60℃とした。20mlの10%NaOH水溶液を攪拌しながら添加した。数時間後、樹脂を脱イオン水で洗浄してpH6とし、次いで、オーブンで乾燥した。この試料は、4.22%Feおよび2.12%Coを含み、その比率から $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を含むことが認められた。クリスタライトの透過電子顕微鏡(TEM)法および選択領域電子回折法によって、日常のTEM分析中に、コバルトフェライト $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の存在が確認された。また、この試料は、11.83%Sを含有した。この物質の結晶磁気異方性は、室温において、 $10^8$ エルグ/ccであると認められた。

【0054】実施例4. 実施例1を繰り返し、 $\text{Fe}^{2+}$ の代わりに $\text{Fe}^{3+}$ を含む前駆物質を調製した。したがって、上記原子当量に相当する $\text{FeCl}_3$ を、実施例1の $\text{FeCl}_2$ の代わりに使用した。

【0055】実施例5. 実施例4の前駆物質を使用して実施例2の調製を繰り返した。この結果、非磁性物質が得られた。

【0056】実施例6. 実施例4の前駆物質を使用し、実施例3の調製を繰り返した。この結果、非磁性物質が得られた。

【0057】実施例7. 鉄とコバルトとを2:1の原子比で、BIO RAD陽イオン交換樹脂AG50W-X 8、50-100メッシュ、水素型に、以下の調整法によって負荷した。まず、2.64グラム $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および1.59グラム $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を200mlの脱イオン水に溶解した。次に、この溶液を、攪拌しながら、10グラムのあらかじめ乾燥した陽イオン交換樹脂を含む300mlの脱イオン水に滴下した。樹脂を18時間攪拌後、脱イオン水でpH6となるまで洗浄した。400mlの脱イオン水を樹脂に負荷し、攪拌しながら加熱して60℃とした。50mlの10%NaOHを滴下し、1時間攪拌を続けた。樹脂を、脱イオン水でpH6となるまで洗浄した。負荷された樹脂は、4.65%Feおよび2.36%Coを含み、その比率から $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を含むことが認められた。クリスタリットの透過電子顕微鏡(TEM)法および選択領域電子回折法によって、日常のTEM分析中に、コバルトフェライト $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の存在が確認された。また、この試料は、12.91%Sを含有した。この物質の結晶磁気異方性は、 $10^8$ エルグ/ccであることが認められた。

【0058】実施例8.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の負荷を増加させるために、実施例7において調製した樹脂に、以下のように、鉄およびコバルトを再度負荷した。400mlの脱イオン水を、90重量%の実施例7において調製された樹脂に添加した。2.64グラムの $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および1.59グラムの $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、200mlの脱イオン水に溶解し、次いで、攪拌しながら、樹脂に滴下した。樹脂を10分間攪拌後、脱イオン水で洗浄しpH6とした。400mlの脱イオン水を樹脂に添加し、攪拌しながら加熱し60℃とした。50mlの10%NaOH水溶液を滴下し、攪拌を1時間45分続けた。樹脂を脱イオン水でpH6となるまで洗浄した。この樹脂は、8.62%Feおよび4.53%Coを含み、その比率から $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を含有することが認められた。クリスタリットの透過電子顕微鏡(TEM)法および選択領域電子回折によって、日常のTEM分析中にコバルトフェライト $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の存在が確認された。また、この試料は、11.95%Sを含有した。この物質の結晶磁気異方性は、 $10^8$ エルグ/ccであることが認められた。

【0059】実施例9.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の負荷をさらに増加させるために、実施例8において調製した樹脂に、以下のように、鉄およびコバルトを再度負荷した。400

mlの脱イオン水を、90重量%の実施例8において調製された樹脂に添加した。2.64グラムの $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および1.59グラムの $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、200mlの脱イオン水に溶解し、次いで、攪拌しながら、樹脂に添加した。樹脂を10分間攪拌後、脱イオン水で洗浄しpH6とした。400mlの脱イオン水を樹脂に添加し、攪拌しながら加熱し60℃とした。50mlの10%NaOH水溶液を滴下し、攪拌を1時間15分続けた。樹脂を脱イオン水でpH7.5となるまで洗浄後、オープンで110℃において30分間乾燥した。この樹脂は、10.72%Feおよび5.66%Coを含み、その比率から $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を含有することが認められた。クリスタリットの透過電子顕微鏡(TEM)法および選択領域電子回折法によって、日常のTEM分析中にコバルトフェライト $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の存在が確認された。また、この試料は、9.86%Sを含有した。磁性物質キャラクタリゼーションによって、6kGにおいてグラム当たり7.8emuの磁化が示された。この物質の結晶磁気異方性は、 $10^8$ エルグ/ccであることが認められた。

【0060】実施例10. 実施例9において調製した物質の磁性コロイドも、強磁性流体として公知であり、以下のようにして調製した。2.12グラムの実施例9において調製した3回負荷樹脂を、212グラムの0.64cmのステンレススチール小球を含む4オンスガラスジャーに入れ、毎分約36.6mにおいて8日間回転粉碎した。20mlの脱イオン水をジャーに添加し、粉碎を16時間継続した。次に、この流体を、小球から分離し、8Gsにおいて15分間遠心分離した。デカンテーションされた液を、30,000分子量カットオフ膜を使用し36psiの窒素加圧下において限外濾過した。約15mlの濾液が除去され、廃棄された。磁性流体の密度は、1.06グラム/mlであった。流体をオープンで乾燥し、12.65%Feおよび6.22%Coを含み、その比率から $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を含むことが認められた。クリスタリットの透過電子顕微鏡(TEM)法および選択領域電子回折法によって、日常のTEM分析中に、コバルトフェライト $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の存在が確認された。また、この試料は、9.51%Sを含有した。強磁性流体の磁性キャラクタリゼーションによって、6kGにおいてグラム当たり1.6emuの磁化、および $10^8$ エルグ/cc結晶磁気異方性が示された。

【0061】実施例11. 0.39グラムの実施例10において生成された磁性流体を、0.39グラムの珪酸カリウム溶液、Technical 865またはZacsil 865溶液(Zaclon incorporated, Cleveland, Ohio 44115)と混合することによって、新規の、従来より固くまた耐熱性に優れた物質が生成された。これを4分間振とうさせた後、110℃において3時間、テフロン面上に



において乾燥した。この結果、ガラス状物質が生成され、このガラス状物質には、コバルトフェライト $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ が含まれていた。また上記ガラス状物質は、 $10^8\text{エ}$ \*

\*ルグ/ccの結晶時期異方性を有することが認められた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 エリザベス シー クロール  
アメリカ合衆国 ミシガン州 クリントン  
タウンシップ シール ストリート  
23100

(72)発明者 シーシャン ジャン  
スペイン バルセロナ 08915 3-1  
イーエックスシー 3 シー/マニラ 2  
(72)発明者 レイチェル エル ピーゾンスキー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 オーチ  
ヤード パーク パウントケット ロウ  
52

(Counterpart of Reference 7)



US006451220B1

(12) **United States Patent**  
**Ziolo et al.**

(10) **Patent No.:** **US 6,451,220 B1**  
(45) **Date of Patent:** **Sep. 17, 2002**

(54) **HIGH DENSITY MAGNETIC RECORDING COMPOSITIONS AND PROCESSES THEREOF**

(75) **Inventors:** **Ronald F. Ziolo**, Webster, NY (US); **Javier Tejada Palacios**, Barcelona (ES); **Elizabeth C. Kroll**, Clinton Township, MI (US); **Xixiang Zhang**, Barcelona (ES); **Rachel Pieczynski**, Orchard Park, NY (US)

(73) **Assignee:** **Xerox Corporation**, Stamford, CT (US)

(\*) **Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) **Appl. No.:** **08/787,189**

(22) **Filed:** **Jan. 21, 1997**

(51) **Int. Cl.<sup>7</sup>** ..... **H01F 1/20**

(52) **U.S. Cl.** ..... **252/62.54; 252/62.56; 252/62.6; 252/62.62; 252/62.57; 252/62.58; 252/62.59**

(58) **Field of Search** ..... **252/62, 54, 52.56, 252/62.6, 62.62, 62.57, 62.58, 62.59; 428/692, 694, 3 A**

(56) **References Cited**

**U.S. PATENT DOCUMENTS**

4,474,866 A \* 10/1984 Ziolo ..... 252/62.54  
4,654,267 A \* 3/1987 Ugelstad et al. .... 252/62.54  
5,322,756 A \* 6/1994 Ziolo ..... 252/62.54

\* cited by examiner

*Primary Examiner*—C. Melissa Koslow

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Robert Thompson

(57) **ABSTRACT**

A magnetic composition comprised of cobalt ferrite nanoparticles dispersed in an ionic exchange resin.

**3 Claims, No Drawings**